

Амфифильные алкилтрифенилфосфоний бромиды: агрегационные свойства и каталитическая активность

Вагапова Г.И.,^а Валеева Ф.Г.,^а Ибрагимова А.Р.,^а Гайнанова Г.А.,^а Захарова Л.Я.,^а Сякаев В.В.,^а Галкина И.В.,^б Тудрий Е.В.,^б Романов А.О.^б

^а Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, ул. акад. Арбузова д. 8, Казань.
Факс: +7 8432 73 2253; тел: 7 8432 73-22-93; E-mail: vagarova@iorg.ru

^б Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, ул. Кремлевская д. 18, Казань.

Методами тензиометрии, потенциометрии, кондуктометрии, динамического светорассеяния, ЯМР-самодиффузии проведено систематическое исследование агрегационных свойств перспективных катионных ПАВ - алкилтрифенилфосфоний бромидов (ТФФБ-Р) различной гидрофобности ($R=10, 12, 14, 16, 18$). Выявлено отклонение свойств представленной серии от типичного ряда катионного ПАВ триметиламмоний бромида (ТМАБ-Р). Исследована каталитическая активность ТФФБ-Р на реакции щелочного гидролиза О-алкил-О-*n*-нитрофенилхлорметилфосфонатов.

Введение

Самоассоциирующие системы используются в различных областях практики, включая катализ, доставку генов и лекарственных средств, создание нанокapsул и нанореакторов, синтез наночастиц и мезопористых материалов, и т.д.¹⁻⁸ Большой интерес представляют катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), находящие широкое применение в качестве антифунгицидных, антибактериальных и антисептических агентов.⁹ Важнейшее положение в арсенале биологически активных соединений занимают фосфорорганические соединения (ФОС), которые нашли широкое применение в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, гербицидов и регуляторов роста, а также в медицине – в качестве лекарственных препаратов. В современной медицинской практике наибольшее распространение получили фосфорорганические лекарственные препараты, содержащие в молекуле четырехкоординированный атом фосфора, причем подавляющее большинство из них имеют фосфатное, либо фосфонатное строение.¹⁰⁻¹³ Таким образом, исследование амфифильных фосфониевых солей и регулирование реакционной способности ФОС является актуальной задачей. В связи с этим в данной работе в качестве объекта исследования был выбран ряд алкилтрифенилфосфоний бромидов (ТФФБ-Р) различной гидрофобности ($R=C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33}, C_{18}H_{37}$).

Результаты и обсуждение

Мицеллообразующие свойства. Исследования самоорганизации ТФФБ-Р проводили методами тензиометрии, кондуктометрии и ЯМР-самодиффузии.

На рис. 1, 2 приведены изотермы поверхностного натяжения и зависимости удельной электропроводности от концентрации ТФФБ для ряда ТФФБ-Р.

С увеличением гидрофобного фрагмента ТФФБ наблюдается уменьшение критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

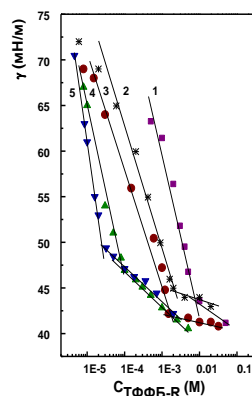


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ТФФБ-Р: ТФФБ -10 (1); ТФФБ -12 (2); ТФФБ -14 (3); ТФФБ -16 (4); ТФФБ -18 (5); 25°C

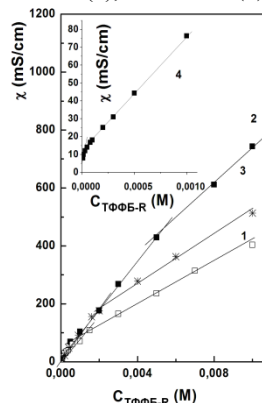


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации ТФФБ-Р: ТФФБ -10 (1); ТФФБ -12 (2); ТФФБ -14 (3); ТФФБ -16 (4); ТФФБ -18 (5); 25°C.

Уменьшение поверхностного натяжения после ККМ свидетельствует о специфичности агрегационных свойств водных растворов ТФФБ-16 и 18. Предположение о том, что равновесие не достигнуто, может быть опровергнуто тем, что растворы ТФФБ не изменяют поверхностного натяжения с течением времени (48-168 часов).

Одним из методов, используемых - для исследования агрегационных свойств амфифилов является ЯМР-самодиффузия.^{14,15} При образовании мицелл подвижность амфифила уменьшается на 1-2 порядка.

На основании полученных данных показано, что взаимодействие головных групп между собой и с растворителем влияет на самоорганизацию. Можно предположить, что присутствие трех ароматических колец также влияет на самоорганизацию благодаря π - π стекнинг взаимодействиям.

Следует отметить, что гидрофобные радикалы играют здесь меньшую роль, нежели в ряду триметиламмоний бромидов (ТМАБ). Ряды ТМАБ являются наиболее популярными катионными ПАВ, для которых уже сформулированы определенные теоретические представления. Поэтому, исследуя ТФФБ, мы проводим их сравнение, выявляя преимущества наших объектов исследования.

Величины ККМ, полученные методами ЯМР-самодиффузии, тензиометрии и кондуктометрии несколько различаются, что может быть объяснено либо большей чувствительностью метода ЯМР-самодиффузии, либо предмицеллярной ассоциацией.

Табл. 1. Степень связывания противоионов в зависимости от концентрации ТФФБ-Р, 25°

| ПАВ | С, моль/л | β |
|---------|-----------|---------|
| ТФФБ-14 | 0.003 | 0.42 |
| | 0.005 | 0.45 |
| | 0.01 | 0.49 |
| | 0.02 | 0.55 |
| ТФФБ-16 | 0.0005 | 0.82 |
| | 0.001 | 0.79 |
| | 0.0025 | 0.75 |
| ТФФБ-18 | 0.000025 | 0.98 |
| | 0.000049 | 0.96 |
| | 0.00048 | 0.94 |
| | 0.00139 | 0.94 |

Методом динамического светорассеяния были получены размеры агрегатов в водных растворах ТФФБ равные 1.8-4.2 нм. Величина дзета потенциала ТФФБ составила 60-65 мВ, однако для ТМАБ он равен ~ 90 мВ. Такое различие в величинах можно объяснить следующим образом: во-первых, низкими числами агрегации, во-вторых, высокой степенью связывания противоиона приводит к компенсации поверхностного заряда мицеллы.

Метод потенциометрии показал, что степень связывания противоионов β в мицеллах ТФФБ зависит как от концентрации ПАВ, так и от его гидрофобности, повышение которой приводит к увеличению величины β (табл. 1). Значения степени связывания ТФФБ-10, 12, 14 меньше, чем для

высших гомологов. Анализ полученных данных в координатах $\lg \text{ККМ}-n$ (где n число атомов углерода в радикале амфифила) показал, что ТФФБ отличается от ТМАБ также и тем, что изменения величин ККМ в зависимости от длины алкильного радикала не ложатся на единую прямую. Наклон такой прямой для ТФФБ увеличивается при $n > 14$.

Каталитические свойства. Исследование каталитической активности ТФФБ-Р проводили на реакции щелочного гидролиза О-алкил-О- n -нитрофенилхлорметилфосфонатов (схема 1).

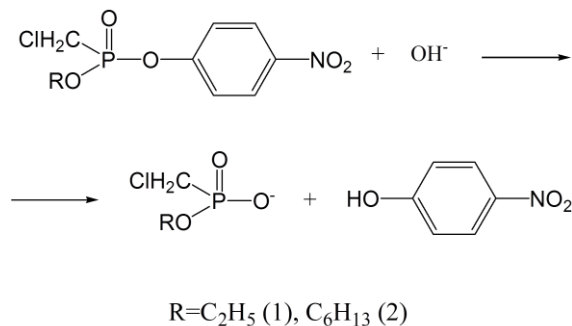


Схема 1. Нуклеофильное замещение эфиров кислот фосфора

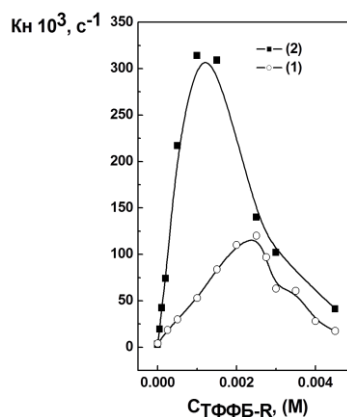


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза О-алкил-О- p -нитрофенилхлорметилфосфоната от концентрации ТФФБ-16; $[NaOH] = 0.001$ моль/л, 25°С

В качестве примера на рис. 3 представлены кинетические данные для щелочного гидролиза в растворе ТФФБ-16. В мицеллярных растворах ТФФБ-Р наблюдается ускорение реакции для обоих субстратов: от 25 до 123 раз для субстрата 2 и от 5 до 34 раз в случае субстрата 1. Такое отличие в скоростях реакции может быть объяснено тем, что чем гидрофобнее субстрат, тем лучше он связывается с мицеллами и тем быстрее идет реакция.

На основании полученных данных выявлено, специфическое поведение субстратов в зависимости от длины углеводородного радикала ТФФБ-Р.

Табл. 2. Отношение константы скорости щелочного гидролиза в присутствии ТФФБ-Р к константе скорости в отсутствие ПАВ

| ТФФБ-Р | $k_{\text{набл}}/k_0$ | |
|---------------------------------|-----------------------|------------|
| | Субстрат 1 | Субстрат 2 |
| C ₁₀ H ₂₁ | 5 | 25 |
| C ₁₂ H ₂₅ | 11 | 30 |
| C ₁₄ H ₂₉ | 15 | 54 |
| C ₁₆ H ₃₃ | 30 | 105 |
| C ₁₈ H ₃₇ | 34 | 123 |

Таким образом, нами изучен ряд поверхностно-активных алкилтрифенилфосфоний бромидов, отличающихся низкой величиной ККМ и высокой каталитической активностью.

Экспериментальная часть

1. Реактивы (ТФФБ-Р)

Метод получения ТФФБ весьма прост и позволяет получать продукты с высоким выходом (схема 2).

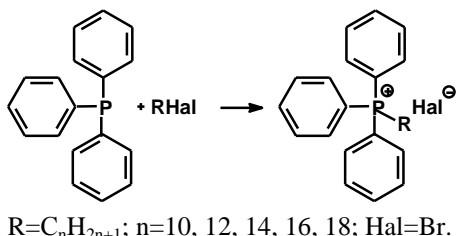


Схема 2. Синтез ТФФБ

Тройной избыток соответствующего алкил галогенида добавляется к взвешенному количеству трифенилфосфина. Смесь греется в течение 4-5 часов до тех пор, пока не получится необходимая соль. Трифенилфосфин и алкил галогениды хорошо растворимы в диэтиловом эфире, в то время как ТФФБ-Р не растворим. Благодаря этому продукт реакции легко отделяется из реакционной смеси.

Все растворы готовили в бидистиллированной воде.

2. Субстраты

Субстрат 1 и 2 синтезировали по известной методике.¹⁶

3. Динамическое светорассеяние

Измерения методом динамического светорассеяния проводились на приборе Malvern Instrument Zetasizer Nano. Эффективный гидродинамический радиус (R_h) рассчитывается по уравнению Энштейна-Стокса

$$D_s = k_B T / 6\pi\eta R_h,$$

где D_s – коэффициент диффузии, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость.

Замеры проводили при комнатной температуре, а растворы фильтровали с использованием фильтров Millipore. Детали метода приведены в литературе.¹⁷

4. ЯМР-самодиффузия

Все эксперименты проводили на спектрометре Bruker AVANCE-600 600.13 и 242.94 МГц для ¹H и ³¹P, соответственно, при температуре 30±0.2 °C.

5. Спектрофотометрия

Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Specord M-400 при 25 °C по изменению оптической плотности п-нитрофенолят-аниона при 400 нм. Наблюдаемые константы скорости (k_{obs}) рассчитывали с помощью метода наименьших квадратов из зависимости $\ln(D_\infty - D) = -k_{\text{obs}} t + \text{const}$, где D и D_∞ – оптическая плотность раствора в момент времени t и по окончании реакции.

Грант 03-09-00572.

Библиографический список

- 1 J. H. Fendler // Chem. Mater. **1996**. 8. P. 1616.
- 2 S. Liu, and M. H. Yong // Chem. Asian J. **2010**. 5. P. 36.
- 3 K. Landfester // Angew. Chem. Int. Ed. **2009**. 48. P. 4488.
- 4 M. A. Mintzer, and E. E. Simanek // Chem. Rev. **2009**. 109. P. 259.
- 5 S. F. M. Dongen, H.-P. M. Hoog, R. J. R. W. Peters, M. Nallani, R. J. Nolte, J. C. M. Hest // Chem. Rev. **2009**. 109. P. 6212.
- 6 U. H. Brinker, M. J.-L. J. Eds // Willey and Sons: Chichester, U.K. **2010**.
- 7 Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen, B.-S. Zou // Microporous and Mesoporous Materials. **1999**. 32. P. 1.
- 8 A. Berggren, A. E. C. Palmqvist, and K. Holmberg, Surfactant-templated mesostructured materials from inorganic silica, Soft Matter, **2005**. P. 219.
- 9 C.A. Lawrence, in: E. Jungermann (Ed.), Cationic Surfactants, Marcel Dekker, New York, **1979**. P. 491.
- 10 A. Kanazawa, T. Ikeda, T. Endo // Antimicrobial agents and chemotherapy. **1994**. 38. № 5. P. 945–952.
- 11 A. Popa, C. Davidescu, R. Trif, G. Ilia // Reactive and functional polymers. **2003**. 55. P. 151–158.
- 12 Патент Японии № JP 2005060332 Phosphonium salt compound effective as antibacterial agents / Shigeuki Shibata. от 03.10.2005.
- 13 Патент Японии № JP 2002308713 Amoeba-killing agents, method for controlling amoeba and method for sterilizing legionellaceae bacterium / Ito Masayo, Ishima Tomoo, Kurihara Biyuuki. от 23.10.2002.
- 14 P. Stilbs, B. Lindmann // J. Phys. Chem. **1981**. 85. P. 2587.
- 15 M. Jansson, P. Stilbs // J. Phys. Chem. 89. **1985** P. 4868.
- 16 L.S. Romsted // Surfactants in Solution / Ed. By K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press. **1984**. 4. P. 1015.
- 17 L. Zakharova, F. Valeeva, A. Zakharov, A. Ibragimova, L. Kudryavtseva, H. Harlampidi // J. Colloid Interface Sci. **2003**. 263. P. 597.